- (54) METHOD OF PRODUCING KETONE
- (11) JP-A-49-61112
- (43) Publication Date: June 13, 1974
- (19) JP
- (21) Appln. No. 48-65760
- (22) Filing Date: June 11, 1973
- (71) Applicant: SUTAMI CARBON (phonetic translation)
- (72) Inventor: Rudolf · Ban · Hardbelt et al. (phonetic translation)

[Claim 1]

A method of producing a ketone comprising contacting a mixture comprising an olefin and water vapor with a catalyst comprising a tin oxide and a molybdenum oxide loaded on a carrier,

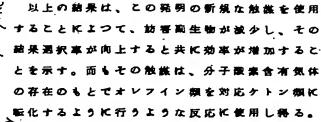
wherein said catalyst comprises said tin oxide and molybdenum oxide as well as at least one metal compound of an alkali metal-containing compound and/or an alkaline earth metal-containing compound in an amount of the alkalimetal and/or the alkaline earth metal of 0.01 to 5 wt% based on the weight of the carrier.

[Page 4, lower left column, line 13 to lower right column line 5]

The compositions of the catalysts E and F are 44.6 wt% SnO_2 ; 29.1 wt% MoO_3 ; 26.3 wt% SiO_2 ; 0 wt% Na, and 44.4 wt% SnO_2 ; 29.2 wt% MoO_3 ; 26.1 wt% SiO_2 ; 0 wt% Na, respectively. Trans-butene was converted to methylethylketone by using the catalysts E and F. A gas mixture comprising 2 parts of butane and 5 parts of water vapor was supplied to the system at a rate of 17.5 litters per hour. The reaction temperature was 250 °C. The results were shown in Table 3.

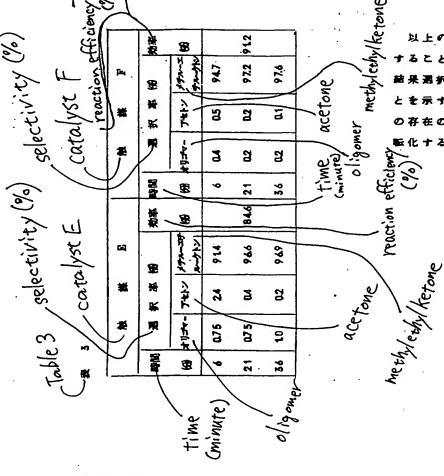
[Table III]





特許出版人代理人 飯田 治 躬

特許出願人代理人 仮田 1



5. 添附者類の目録

(1) 委任状 1 通 (2) 明細 書 1 通 -(3) 図 面 1 通 (3) 好 優 先 権 証 明 書 1 通

1 行削除 1 字訂正

6. 前配以外の発明者、特許出顧人または代理人

(1) 発明者

住 所 オランダ国へールレン, クロースター コールホフ・50

氏 名 テオドラス・ジエラルダス・マリア・ パタホウテン

/字訂正

(2) 特許出願人

(3) 代 理 人 郵便番号 100 住 所 東京都千代田区丸の内2丁目4番1号 丸ノ内ビルチング 752区 電話201-3497、214-6892 氏 名 (5597) 弁理士 飯 田 幸



西暦 1972年 6 月 12 日 オランダ 国出願ノ優先権主張 出頭衛号 第7207938号

随

昭和48年 6月7日

特許庁長官 三 宅 幸 夫

発明の名称

ς . . .

ケトンの製造法

杂 者

> オランダ国ゲリーン、コーテンストラート・ 所

Et· 久 ほか1名

特許出願人 オランダ国へールレン,バン・デル・メーゼ 住 所 ン・ストラート・2

スタミカーボン・ピー・ペー 么 代表者 イー・エフ・ブンゲ

ジエイ・エイ・ジャンセン

B オランダ国

代 玾 郵便番号 100

> 東京都千代田区丸の内2丁目4番1号 丸ノ内ピルデング 752区

電話 201-3497、214-6892

Œ. (2835) 弁理士 飯 田治 . ほか1名

公開特許公報

(19) 日本国特許庁

①特開昭 49 - 61112

43公開日 昭49.(1974) 6. 13

②特願昭 48-65760

②出願日 昭48.(1973)6.//

審查請求 未請ぶ

庁内整理番号

(全5頁)

特許力 48. 6. 17 16 B541 16 8541.1 16 B5K1.Z 16 C852 130041.

52日本分類

1,15

担体に担持させた酸化鍋と酸化モリブデンとの 混合物より成る触媒に接触させるととによつて 高収量に於いて得るととができる。その反応は、 前記触集を先ずオレフィンと蒸気との混合物に 接触させた後、多量の酸素を含有する気体温合 物で処理して触鉄の酸素含有量を増加させれば、 高選事に於いて行りことができる。然しながら その反応生成物は、初オレフインに対応する飽 和ケトンのほかに、一酸化炭素、二酸化炭素、 低級酸類、それら物質の不均化及び酸化反応生 成物によつて形成された不飽和炭化水素類、並 びに初オレフインのオリゴマー製のような副生 物質をも含有している。そのうち前記オリゴマ 一類は、それが触媒上に部分的に沈積しても、 反応過程時に触集の活性を減退させ、その結果 反応転化率を低下させるので、特化好せしくな い成分である。また製造すべきケトンの沸点に

近似する佛点を有する闘生物も、反応混合物か

らの所望生成物の団収を妨害するので好ましく

れ蒸気とプロピレン及びプチレンとの混合物を、

発明の名称

ケトンの製造法

特許請求の範囲

オレフィンと蒸気との混合物を、担体に担持 させた酸化鍋と酸化モリブデンとより成る触媒 に接触させることによつてケトンを製造するに 当り、前記触媒が前記数化錫及び酸化モリブデ ンのほかに、担体に対しアルカリ金属及び/又 はアルカリ土類金属 0.01~5重量多の割合に 於いて、アルカリ金属化合物及び/又はアルカ り土類金属化合物たる少くとも1種の金属化合 物を含有することを特徴とするケトンの製造法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、オレフインと蒸気との混合物を、 担体に担持させた酸化錫と酸化モリブデンとの 混合物より成る触媒化姿態させるととによつて ケトン類を製造する方法に関し、特にその方法 に使用する触媒に関する。

ナセトンとメテルエテルケトンとは、それぞ

ない。

この発明の目的は、前記のような無害副生物の形成を減少し、それによつて、付加金属成物を含有する放鉄を使用することにより、転化反応の選択率を向上するにある。

この発明は、オレフィンと薫気との混合物を 担体に担持させた酸化錫と酸化モリブデンとの 混合物より成る触族に接触させてケトンを製造 するに当り、前配触族が前配酸化物成分のほか に、アルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土 類金属化合物たる少くとも1種の金属化合物を 担体物質に対しアルカリ金属及び/又はアルカ リ土類金属 0.01~5 重量 多の割合で含有する ことを特徴とするケトンの製造法を提供するも のである。

またとの発明は前配ケトン製造法に使用する 放棋をも提供するものである。

この発明の放旗を製造するに当り、アルカリ 全属及び/又はアルカリ土類全属は、600℃ 以下の温度に於いて分解又は揮発する、除ィオ

セン、シクロオクテン及びシクロドデセンのよ うなシクロオレフィン類を転化させて対応数和 ケトン類を形成するにも適用し得る。

以下、比較実験例を含む次の実施例によつて との発明を具体的に鮮述する。

1971 1

特別 昭49 — 61112 (2) ンを有する前配金属の中性塩の溶液の形に於いて添加するのが望ましい。前配中性塩は硝酸塩が望ましい。終触媒はその生成物を処理するととによつて得られ、その処理によつて前配のように溶液を分解又は揮発させて酸化アルカリ金属又は酸化アルカリ土類金属を形成せしめる。

との発明の触媒には任意のアルカリ金属及び /又はアルカリ土類金属の化合物を存在させて も差支えないが、ナトリウム化合物を含有する ものが望ましく、但しそれに代る化合物として カリウム及びカルシウム化合物を使用しても良 好な結果が得られる。との発明の触媒に存在さ せるアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属 化合物の量は、金属としての金量が担体に対し 0.5-2重量場であるように存在させるのが望ましい。

との発明の方法によつて対応飽和ケトン類に 転化し得る適当なオレフインは、プロピレン、 ブテレン、ペンテン及び高級オレフイン類であ る。またとの発明の方法は、例えばシクロヘキ

**A ...

部分Bには硝酸ナトリウム909の水溶液を添加した。次いで両部分A及びBを同様に乾燥させた後、650℃に於いて1時間に亘つて煅焼処理した。

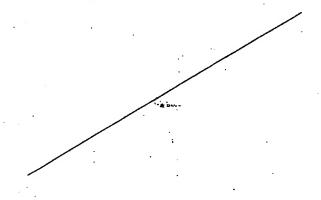
このようにして得た触媒の組成は次の通りであつた。なお次の触媒A及びBはそれぞれ前配部分A及びBから得たものであることは言うまでもない。

	触媒 A	触媒 B
SnO2	4 6 5 重量%	4 5.7重量%
MoO3	3 4.2	: 3 4.7 //
SiO2	19.3	1.9.1 "
Na · ·	0	0.45 //

とれらの触媒人及びBの高さ 6 cm、 直径 2 cm の 流動層を使用してそれぞれプロピレンをアセトンに転化させた。使用したプロピレン/蒸気容量比は 1 : 2 であり、ガスの流速は、反応温度 2 5 0 ℃に於いて毎時当り 9. 1 多のプロピレンが反応帯域を通過するような流速とした。所定時点に於いて反応生成物のガスクロマトグラフ

特問 昭49- 61112(3)

イー分析を行つて選択率及び効率を測定した。 この明細書に於いては、生成物×に対する選択 率的は、生成物×に転化されたオレフイン分子 数を金転化オレフイン分子数で除したものに1 00を乗じた(生成物×に転化オレフイン分子 数÷金転化オレフイン分子数×100)値と定 続する。また反応効率的は、飽和ケトンに転化 されたオレフイン分子数を、転化反応時及び触 供再生時に使用したオレフイン分子の総数で除 したものに100を乗じた値と定義する。その 結果を次の表1に示す。



1 2 Mag

例1と同様の方法で、塩化錫114時、 尿素7.1時、コロイド二酸化ケイ素(商品名「KET JEN-SOLJの市版品) も7時、水1008、及びモリブデン酸アンモニウムの形に於ける三酸化モリブデン 5.1 時から開始して一定量の触媒を製造した。この例に於いても懸濁液を部分 C及び D に 2 等分した。 そして部分 C には、ナトリウム 7 6 9 に相当する量の硝酸ナトリウム 水溶液を添加した。 機铸後にそれら部分 C 及び D から得た触媒 C 及び D の組成は次の通りであつた。

	触媒 C	触錐 D	
SnO ₂	33.5重量%	5 4.4 重量%	
MoOs	2 7. 3 🐙	2 5. 2 -	
8 i O ₂	5 9. 2 "	3 9. 8 "	
Na	a	0.65 *	

これらの触媒を使用してプロピレンをアセトンに転化させた。反応器には毎時当り、プロピレン 5.5 Bと水蒸気 1 2 4 Bとを気体混合物の形で添加し、反応温度は 2 5 0 でであつた。そ

	級	¥			#	- B	
温量	過火草田	田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田田	新	整	通行单倍	98 . M	极
B	オリゴヤー ブセトン	7	9	\$	- 45.04	アキン	98
κυ	574	89.3		ĸ	7	826	
13	314	95.4	6	=	1,	959	87.7
58	157	696		30	0.9	97.0	

の結果を次の表 2 に示す。

94	3

数粉状像孔性シリカ(商品名『KETJEN-SIL-2 01』の市販品) 5 0 0 をと水 1 6 8 とより成る 整滑液を、底からそれぞれ 1 0 cm及び 2 0 cm能して軸に取付けた直径 8 cm の 2 個の 6 枚羽根陽放メービン型提择機より成る提择装置と、そらせ板とを備えた直径 3 0 cm、容量 3 0 4 の反応 器へ添加した。整濁液の対を硝酸で 5 に調整した。

前記下倒損拌機に隣接して記世した毛管から 毎時当り1リットルの割合で、四塩化錫 1 600 を水10リットルとの水高液を供給した。また上側損拌機に隣接する毛管からは8 多アンモニアの供給率は、 常に最満液のpHを 3 ± 0.1 に保つように、pH計によって制御される弁によって調整した。水での洗滌及び塩化物が不在になるまでの傾瀉後に、 懸満液を遠心分離して提調生成物 6 0 2 4 多を 得た。次いでこの生成物を、水10リットル中、 モリブデン環アンモニウムの形に於ける三酸化

72 12

13

モリプデン580多を含有する溶液に懸濁させた。そしてその影濁液を部分E及びPに2等分した。

\$

おが

ZYZY

1

雹

2

イギン

泛形

2

3

82

8

22

85.2

8

8

2

3

8

3

981

2

32

3 3

R

8

哥

欶

阅

Z

数略

鬼

H

裹

8

a

ž

ပ

部分区は、無水状態になるまで蒸発させた後 更に実空乾燥評内で120℃に於いて16時間 に亘つて乾燥させた。新くして得た生成物を空 気中で650℃に於いて1時間級鈍した。その 機能物を物砕した後、節分して粉末度20-1 50μの粉末を得た。

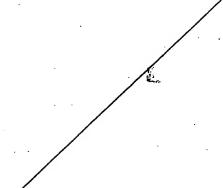
部分下にはナトリウム59に相当する量の水 100mlと硝酸ナトリウムとの溶液を添加した 後、部分Bと同様に処理した。

斯くして得た触媒を及びFの組成は次の通りであつた。

	触樣 E	放纵下		
8nO2	44.6重量%	444重量%		
MoO ₅	291 "	29.2 "		
8102	243 -	261 "		
Na	0 .			

とれらの触媒見及び『を使用して、トランス

ープテンをメテルエテルケトンに転化させた。 ブテン2部当り水蒸気5部より成る気体混合物 を毎時当り17.5日の割合で供給した。反応選 度は250℃であつた。その結果を次の表3に 示す。



特別 昭49— 61112 (5)

以上の結果は、この発明の新規な触機を使用することによつて、妨害副生物が減少し、その結果選択率が向上すると共に効率が増加することを示す。而もその触機は、分子酸素含有気体の存在のもとでオレフィン類を対応ケトン類に 転化するように行うような反応に使用し得る。

特許出版人代理人	飯	EE .	裕	B
特許出職人代理人	飯	Ħ	*	

912 粉穀 8 94.7 97.6 1 8 Ħ 大キア ន 5 2 黙 老 2 3 엉 **\$** 2 84.6 8 492-139 12-17-14 62 2 イボン * 醫 엉 77 \$ ¥ ーように大 # 呎 0.75 075 2 물 3 2. 36

最

5. 添附書類の目録

(1)委任状	1 通	
(2) 明細書	1 iA	
(3) 図 面	 1- i/1 -	•
(2)(4)经失格意	1 通	

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者.

住 所 オランダ国へールレン, クロースター コールホフ・50

氏 名 テオドラス・ジエラルダス・マリア・ パタホウテン

/字打正

1行削除 1字訂正

(2) 特許出願人

(3) 代 理 人 郵便番号 100 住 所 東京都千代田区丸の内2丁目4番1号 丸ノ内ビルチング 752区 電話201-3497、214-6892 氏 名 (5597) 弁理士 飯 田 幸

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

INES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.